

# WIRE COATING RESIN COMPOSITION AND ITS MANUFACTURING METHOD

**Patent number:** JP2001307551  
**Publication date:** 2001-11-02  
**Inventor:** OTSUKA MITSUYUKI; SHINAGAWA TAKAFUMI;  
KOBAYASHI YUTAKA  
**Applicant:** IDEMITSU PETROCHEMICAL CO.; SUMITOMO  
ELECTRIC INDUSTRIES  
**Classification:**  
**- international:** H01B3/44; C08J3/20; C08K3/22; C08L23/08; H01B3/00;  
H01B7/295  
**- european:**  
**Application number:** JP20000121471 20000421  
**Priority number(s):** JP20000121471 20000421

## Abstract of JP2001307551

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a wire coating resin composition in which a specific flame retardant is satisfactorily dispersed and its manufacturing method. **SOLUTION:** This wire coating resin composition consists of (A) 100 parts by weight of straight chain low density polyethylene, namely a copolymer of ethylene with  $\alpha$ -olefin which has six or more carbon atoms, and (B) 80-160 parts by weight of a magnesium hydroxide powder including average particle size (D50) of 1.0-10  $\mu$ m, with the content of magnesium hydroxide of more than 89 wt.%, and coarse particles of 15-40  $\mu$ m with less than 10 wt.%, and this resin composition has the tensile breaking force of more than 10 MPa, the tensile elongation after fracture of more than 350%, and the standard deviation of the tensile elongation after fracture of less than 30%. Manufacturing method of this resin composition is to dissolve the components (A) and (B) mixing them under the condition that the mixing index is 1,400-4,300 and the mixing temperature is 220-280 deg.C.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-307551

(P2001-307551A)

(43)公開日 平成13年11月2日(2001.11.2)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード(参考)
H 0 1 B 3/44		H 0 1 B 3/44	F 4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/20	C E S	C 0 8 J 3/20	C E S B 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	5 G 3 0 3
C 0 8 L 23/08		C 0 8 L 23/08	5 G 3 0 5
H 0 1 B 3/00		H 0 1 B 3/00	A 5 G 3 1 5
審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 5 頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-121471(P2000-121471)

(22)出願日 平成12年4月21日(2000.4.21)

(71)出願人 000183657

出光石油化学株式会社

東京都墨田区横網一丁目6番1号

(71)出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪府中央区北浜四丁目5番33号

(72)発明者 大塚 光之

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(72)発明者 品川 隆文

千葉県市原市姉崎海岸1番地1

(74)代理人 100078732

弁理士 大谷 保

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 電線被覆用樹脂組成物及びその製造方法

## (57)【要約】

【課題】 特定の難燃剤が良好に分散した電線被覆用樹脂組成物及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】 (A) エチレンと炭素数6以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である直鎖状低密度ポリエチレン100重量部、及び(B) 平均粒子径(D<sub>50</sub>)が1.0～10 $\mu$ m、水酸化マグネシウム含有率が89重量%以上、かつ粒子径が15～40 $\mu$ mの粗粉の含有率10重量%以下である水酸化マグネシウム系粉体80～160重量部からなり、引張破断強さが10MPa以上、引張破断伸びが350%以上、及び引張破断伸びの標準偏差が30%以下である電線被覆用樹脂組成物、並びに

(A) 成分と(B) 成分とを、混練指数1400～4300、混練時の樹脂温度220～280℃の条件下で熔融混練する製造方法である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) エチレンと炭素数6以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である直鎖状低密度ポリエチレン100重量部、及び(B)平均粒子径( $D_{50}$ )が $1.0 \sim 10 \mu\text{m}$ 、水酸化マグネシウム含有率が89重量%以上、かつ粒子径が $15 \sim 40 \mu\text{m}$ の粗粉の含有率10重量%以下である水酸化マグネシウム系粉体80~160重量部からなり、引張破断強さが10MPa以上、引張破断伸びが350%以上、及び引張破断伸びの標準偏差が30%以下であることを特徴とする電線被覆用樹脂組成物。

【請求項2】 さらに、(B)水酸化マグネシウム系粉体の分散指数が0.6以下である請求項1記載の電線被覆用樹脂組成物。

【請求項3】 組成物が、その限界剪断速度が $10000/\text{sec}$ 以上のものである請求項1又は2記載の電線被覆用樹脂組成物。

【請求項4】 (A)成分と(B)成分とを、混練指数1400~4300、混練時の樹脂温度 $220 \sim 280^\circ\text{C}$ の条件下で熔融混練することを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の電線被覆用樹脂組成物の製造方法。

【請求項5】 混練指数が4000~4300、混練時の樹脂温度が $255 \sim 265^\circ\text{C}$ である請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 熔融混練が、非噛合型異方向回転型混練機、非噛合型同方向回転型混練機又は噛合型同方向回転型混練機を用いて行うものである請求項4又は5記載の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電線被覆用樹脂組成物及びその製造方法に関し、さらに詳しくは、異形押出製品を得るための塩化ビニル樹脂の代替品として好適で、かつ良好な難燃性を有する電線被覆用樹脂組成物及びその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、電線被覆用樹脂組成物として、火災時における発煙性が低く、ハロゲン化水素等の有害ガスの発生がない等の観点から、水酸化マグネシウム系難燃剤や水酸化アルミニウム系難燃剤を配合した樹脂組成物が使用されている。水酸化マグネシウム系難燃剤としては、平均粒子径( $D_{50}$ )が $2.0 \sim 7.5 \mu\text{m}$ 、水酸化マグネシウム含有率が89重量%以上、かつ粒子径が $15 \sim 40 \mu\text{m}$ の粗粉の含有率10重量%以下である水酸化マグネシウム系粉体が多用されている。良好な難燃性を有する樹脂組成物を得るためには、樹脂100重量部に対してこの難燃剤100~160重量部を混合しなければならないが、多軸連続混練機を用いて混練を行うと、この難燃剤の分散化を良好なものとするのは困難であ

った。樹脂に対する難燃剤の分散が良好でないと、難燃剤の分布状態が不均一な樹脂組成物となる。このような樹脂組成物が通常のフルフライト型スクリーンを有する押出機等に供給されると、難燃剤の不均一性に起因して樹脂組成物の流動状態が不均一となり、比較的低い剪断速度でも樹脂組成物の表面外観が悪化するという不具合を呈する。また、難燃剤の分布状態が不均一な樹脂組成物は、電線被覆用として特に重要な物性である引張破断伸びの標準偏差が大きいため、樹脂組成物で構成した電線被覆材の歩留りが低下するという問題がある。このような事情により、現状では、難燃剤の分散性を優先させるため、バッチ式による生産方式が主流となっている。また、環境問題やダイオキシン問題に伴う脱塩化ビニル化及びリサイクル化の推進という社会的な動向を背景として、電線被覆材のポリオレフィン化が進み、市場の要求に対応できる生産性の向上及びポリオレフィン製品の確保が急務となっている。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、特定の難燃剤が良好に分散し、二次凝集体が発生しても余り大きくならず、かつ均一に分散している、電線被覆用として好適なポリオレフィン系の樹脂組成物及びその製造方法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記特定の難燃剤が良好に分散した電線被覆用樹脂組成物を製造すべく鋭意研究を重ねた結果、樹脂として特定の直鎖状低密度ポリエチレンを用い、かつ特定の物性を有するものが上記目的に適合し、また、このような特定の物性を有する樹脂組成物は、多軸連続混練機の短時間滞留混練での連続混練において、操作因子を特定した製造方法により得られることを見出した。本発明は、かかる知見に基づいて完成したものである。すなわち、本発明は、

(1) (A) エチレンと炭素数6以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である直鎖状低密度ポリエチレン100重量部、及び(B)平均粒子径( $D_{50}$ )が $1.0 \sim 10 \mu\text{m}$ 、水酸化マグネシウム含有率が89重量%以上、かつ粒子径が $15 \sim 40 \mu\text{m}$ の粗粉の含有率10重量%以下である水酸化マグネシウム系粉体80~160重量部からなり、引張破断強さが10MPa以上、引張破断伸びが350%以上、及び引張破断伸びの標準偏差が30%以下であることを特徴とする電線被覆用樹脂組成物であり、好ましくは(2) (B)水酸化マグネシウム系粉体の分散指数が0.6以下である上記(1)の組成物、さらに(3)その限界剪断速度が $10000/\text{sec}$ 以上のものである上記(1)又は(2)の組成物を提供するのである。また、本発明は、(4)上記(A)成分と

(B)成分とを、混練指数1400~4300、混練時の樹脂温度 $220 \sim 280^\circ\text{C}$ の条件下で熔融混練することを特徴とする電線被覆用樹脂組成物の製造方法であ

り、好ましくは(5)混練指数が4000~4300、混練時の樹脂温度が255~265℃である上記(4)の製造方法、さらに(6)非噛合型異方向回転型混練機、非噛合型同方向回転型混練機又は噛合型同方向回転型混練機を用いて行う上記(4)又は(5)の製造方法を提供するものである。

#### 【0005】

【発明の実施の形態】本発明の電線被覆用樹脂組成物において、(A)成分は、エチレンと炭素数6以上の $\alpha$ -オレフィンとの共重合体である直鎖状低密度ポリエチレンである。この直鎖状低密度ポリエチレンにおいて、 $\alpha$ -オレフィン単位の含有量は0.2~20モル%であることが好ましく、特に0.4~15モル%が好ましい。炭素数6以上の $\alpha$ -オレフィンとしては、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセンなどが挙げられる。本発明においては炭素数6~8の $\alpha$ -オレフィンが好ましい。炭素数が5以下の $\alpha$ -オレフィンを用いると、得られる樹脂組成物の強度が低くなり、また、炭素数が9以上の $\alpha$ -オレフィンを用いると、直鎖状低密度ポリエチレンの重合効率が低下する恐れがあり、不経済である。

(A)成分の直鎖状低密度ポリエチレンは、強度と靱性とのバランスの点から、密度が860~904 kg/m<sup>3</sup>であることが好ましく、このような(A)成分を含有する樹脂組成物は、電線被覆材の用途に特に好適なものである。(A)成分の直鎖状低密度ポリエチレン(以下、LLDPEということがある。)は、通常、チーグラナッタ触媒系又はメタロセン系触媒の存在下で、エチレンと炭素数6以上の $\alpha$ -オレフィンとを共重合体させることにより製造することができる。また、(A)成分として、市販のLLDPE(例えば出光モアテック

(株)製の0218CN、0238CN)も用いることができる。

【0006】本発明の組成物において、(B)成分は難燃剤であり、平均粒子径(D<sub>50</sub>)が1.0~10 $\mu$ m、好ましくは2.0~7.5 $\mu$ m、水酸化マグネシウム含有率が89重量%以上、かつ粒子径が15~40 $\mu$ mの粗粉の含有率10重量%以下である水酸化マグネシウム系粉体である。水酸化マグネシウム系粉体の平均粒子径が1.0 $\mu$ m未満であると、組成物を製造する際に微粉状の水酸化マグネシウム系粉体が飛散しやすく、組成物中に含まれる該配合量を調整することが若干難しくなる。水酸化マグネシウム系粉体の平均粒子径が10 $\mu$ mを超えると、成形時に樹脂組成物の流動性が低下するため、充分に長い時間をかけて成形しないと、得られる成形物の外観が悪化し、強度も低下する。粒径15~40 $\mu$ mの粗粉の含有率が10重量%を超える場合も得られる成形物の外観が悪化し、強度も低下する。水酸化マグネシウム系粉体としては、このような要件を満たすものであれば、天然ブルーサイトを粉砕したものでも、合成品(水

酸化マグネシウム含有量は実質100重量%)でも使用することができる。天然ブルーサイト粉砕品の場合は、水酸化マグネシウム含有量(純度)が89重量%以上であることが好ましい。水酸化マグネシウム粉体は、目的に応じてRCOOH〔ベヘン酸、モンタン酸等(Rは炭化水素基)〕やカップリング剤(チタン系、シラン系等)で表面処理されたものも用いることができる。

【0007】水酸化マグネシウム系粉体は、上記特性に加えて分散指数が0.6以下であることが好ましく、さらに0.5以下が好ましく、特に0.3以下が好ましい。この分散指数が0.6を超えると、引張破断強さが低下したり、引張破断伸びの標準偏差が大きくなるため、得られた組成物を用いて均一な電線被覆材を製造することが困難となる恐れがある。ここで、分散指数とは、長径が粒子径50~500 $\mu$ mである水酸化マグネシウム系粉体の二次凝集体の個数を長径400 $\mu$ m以上の二次凝集体の個数で除した値をいう。(B)成分の配合量は、

(A)成分100重量部に対して80~160重量部であるが、100~160重量部が特に好ましく、特に好ましくは120~160重量部である。(B)成分の配合量が80重量部未満であると、樹脂組成物の引張破断強度は向上するものの、難燃性が不足するため、汎用レベル以上の難燃性が得られなくなる。一方、160重量部を超えると、樹脂組成物の難燃性は満足されるものの、引張破断強度等の物性が低下する。本発明の電線被覆用樹脂組成物には、リン系酸化防止剤、フェノール系酸化防止剤、硫黄系酸化防止剤及びこれらの組み合わせ、カーボンブラック、中和剤、紫外線吸収剤、耐候剤及び難燃助剤等を、本発明の効果を損なわない範囲で、必要に応じて配合することができる。

【0008】本発明の電線被覆用樹脂組成物は、引張破断強さが10MPa以上、引張破断伸びが350%以上、及び引張破断伸びの標準偏差が30%以下であるという特性を有する。引張破断強さが10MPa未満であると、該組成物を被覆材として用いた電線を施工する際に、引張応力が電線に加えられたときに被覆材が切れる恐れがあり、施工の容易性の点で不利である。引張破断強さは、好ましくは11MPa以上である。引張破断伸びが350%未満であると、上記と同様の理由により施工の容易性の点で不利である。引張破断伸びは好ましくは350~700%である。引張破断伸びの標準偏差が30%を超えると、得られた組成物を用いて均一な電線被覆材を製造することが困難となる。引張破断伸びの標準偏差は好ましくは15%以下、特に好ましくは8%以下である。なお、引張破断伸びの標準偏差は、後述する引張特性の測定方法により求めた引張破断伸びの標準偏差(1主のサンプルにつきn数は5回)により求めた値である。本発明の電線被覆用樹脂組成物は、表面粗さが15 $\mu$ m以下である平滑な電線被覆材を効率よく製造する点から、上記特性に加えてさらに限界剪断速度が10

000/sec以上であることが好ましい。ここで、限界剪断速度とは、電線被覆用樹脂組成物で構成した電線被覆材（例えばケーブルシース）の表面粗さが15 $\mu$ m以下となる最大剪断速度をいう。また、この表面粗さは、JIS-B-0601に準拠して測定する。

【0009】本発明の電線被覆用樹脂組成物は、(A)成分、(B)成分及び必要に応じて上記添加剤を混練することにより製造される。混練方法としては(B)成分の難燃剤を(A)成分のLLDPE中に適切に分散させることができる方法であればよく、特に限定されるものではないが熔融混練することが好ましい。熔融混練における樹脂圧、ダイス温度、シリンダー温度等は通常の直鎖状低密度ポリエチレンの場合と同様の条件とすることができる。熔融混練の際の混練指数は、1400～4300が好ましい。混練指数が1400未満の場合、混練力が不足してしまうため(B)成分が二次凝集してしまい、このため(B)成分の分散性が悪くなる。混練指数が4300を超えると、必要以上に混練力が大きくなりすぎ、不経済である。(B)成分の分散性をより良好なものとする点から、混練指数は4000～4300が特に好ましい。また、混練時の樹脂温度は220～280℃が好ましく、255～265℃が特に好ましい。ここで、混練指数とは、多軸連続混練機による短時間滞留での連続混練において、混練状態を表す剪断速度（単位：1/sec）と混練機内の滞留時間（単位：sec）との積をいう。

【0010】熔融混練に用いる混練機としては、非噛合型異方向回転型混練機、非噛合型同方向回転型混練機及\*

\*び噛合型同方向回転型混練機が好ましい。なお、組成物の生産量が少ない場合は、パンバリーミキサーを用いて何回も熔融混練すれば難燃剤自体は十分に分散するが、樹脂が劣化してしまうため、得られる組成物の強度が低下する恐れがあり、生産効率は著しく低下する。

#### 【0011】

【実施例】次に、本発明を実施例によりさらに詳しく説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。なお、実施例等で用いた試験方法は、以下のとおりである。

実施例1～4及び比較例1, 2

温度190℃、荷重2160g(21.2N)で、JIS-K-7210に準拠して測定したMFR（メルトフローレート）が、2.1g/10分、密度が910kg/m<sup>3</sup>の直鎖状低密度ポリエチレン（出光モアテック（株）製、0218CN）100重量部と、平均粒子径

(D<sub>50</sub>)が4.0 $\mu$ m、水酸化マグネシウム含有率が93重量%、かつ粒子径が15～40 $\mu$ mの粗粉の含有率が5重量%である天然ブルーサイトの粉砕品140重量部とを、非噛合型異方向回転型混練機（神戸製鋼所製、FCM50）を用い、第1表に示す混練条件で混練し、混練ペレットを得た（実施例1～3、比較例1, 2）。また、同様の配合で、パンバリーミキサーを用いて40分間混練して（バッチ法）、混練組成物を得た（実施例4）。

#### 【0012】

#### 【表1】

第1表

	樹脂組成物		混練条件				
	LLDPE (重量部)	難燃剤 (重量部)	供給量 (kg/h)	回転数 (rpm)	開口部の大きさ (%)	樹脂温度 (℃)	混練指数 ( )
比較例1	100	140	30	300	100	175	2850
実施例1	100	140	40	400	100	185	3330
実施例2	100	140	80	600	100	248	3560
実施例3	100	140	70	800	100	260	4180
実施例4	100	140	50～60	35	—	180	1400
比較例2	100	140	40	300	100	230	1250

【0013】得られた樹脂組成物について、以下の評価を行った。結果を第2表に示す。

#### (1) 分散指数

混練ペレットを射出成形機により、4mm厚の板状に成形し、さらにプレス成形機により1mm厚の板状に賦形したものを試料とし、超音波探傷装置（オリンパス光学（株）製、UHパルス100、測定面積156mm<sup>2</sup>）を用い、試料中に分散している二次凝集体300～500個について長径を測定し、長径50～500 $\mu$ mの二次凝集体の個数を長径400 $\mu$ m以上の二次凝集体の個

数で除すことにより求めた。

#### (2) 引張特性

上記1mm厚の板状の試料について、JIS3号のダンベルを用い、引張速度200mm/分で引張試験を行った。

#### (3) 限界剪断速度

実施例3及び実施例4で得られたペレットを樹脂温度160～180℃で、炭軸押出機を用い、剪断速度5000～13000/secにおいて2000/sec毎に電線被覆材を成形し、その表面粗さをJIS-B-06

0.1に準拠して測定した。表面粗さが15 $\mu$ m以下の被覆材を成形したときの剪断速度のうち最大のものを限界剪断速度とした。

\*【0014】

【表2】

\*  
第2表

	組成物の物性				
	引張破断強さ (MPa)	引張破断伸び (%)	引張破断伸び の標準偏差 (%)	分散指数 (-)	限界剪断速度 (1/sec)
比較例1	9.1	537	36	0.49	-
実施例1	10.0	577	27	0.43	-
実施例2	10.0	564	26	0.44	-
実施例3	11.4	628	2	0.27	11000
実施例4	10.5	630	9	0.49	8600
比較例2	7.5	350	160	0.60<	-

【0015】得られた樹脂組成物のうち、実施例3の組成物は難燃剤の分散性が特に良好であるため、限界剪断速度が大きく、このため、通常のフルフライト型スクリーを有する押出機等に供給されても、流動状態が良好となり、比較的低い剪断速度領域においても良好な表面外観となる。

【0016】

【発明の効果】本発明の電線被覆用樹脂組成物は、難燃剤の分散性が良好で、かつ優れた物性を有するものである。また、多軸連続混練機の短時間滞留混練での連続混練において、操作因子を特定することにより、電線被覆用として好ましい特性を有する組成物を製造することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

// H01B 7/295

識別記号

FI

H01B 7/34

テマコード(参考)

B

(72)発明者 小林 裕

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

Fターム(参考) 4F070 AA13 AC14 AE07 FA03 FB06

FC06

4J002 BB051 DE076 FD136 G001

5G303 AA08 AB20 BA12 CA09 CA11

5G305 AA02 AB25 BA12 BA26 CA01

CA08 CA51 CC03 CD13

5G315 CA03 CB02 CC08 CD04 CD14